# Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle

## Die Hydroxyfluoride von Cadmium und Zink

---

INAUGURAL-DISSERTATION

der hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde vorgelegt

von

Hans Bucher
von Burgdorf (Bern)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1943

# Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle

## Die Hydroxyfluoride von Cadmium und Zink

---

INAUGURAL-DISSERTATION

der hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde vorgelegt

von

Hans Bucher
von Burgdorf (Bern)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1943

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht angenommen.

Bern, den 3. Dezember 1942.

Der Dekan.
Prof. Dr. *A. Alder.*

Herr Professor Dr. W. Feitknecht hat mich zu der vorliegenden Arbeit veranlasst, die im anorganischen chemischen Institut der Universität Bern ausgeführt wurde. Meinem verehrten Lehrer spreche ich für die anregende Förderung der Arbeit und sein unermüdliches Interesse meinen herzlichsten Dank aus.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXVI,
Fasciculus Septimus, 1943.

Meinen lieben Eltern
im Andenken an Max

# Die Hydroxyfluoride des Cadmiums

## I. Einleitung.

In einer Reihe von Untersuchungen[1]) ist gezeigt worden, dass sich die Hydroxysalze zweiwertiger Metalle als Festkörper oder Krystallverbindungen II. Art im allgemeinen auf die Hydroxyde zurückführen lassen. Dabei konnten zwei Verbindungstypen unterschieden werden. Der eine Typus kann aufgefasst werden als ein Hydroxyd, bei dem ein Teil der Hydroxylionen durch andere Anionen ersetzt ist. Beim zweiten Typus liegt eine Doppelverbindung vor, bei der abwechselnd Schichten von Hydroxyd und Salz zum Krystall zusammengelagert sind. Sieht man von den besonderen Verhältnissen bei einigen Nitraten ab, so wurde ein Ersatz der Hydroxylionen durch andere Anionen unter Erhaltung des Schichtenbaus des Hydroxyds nur bei Chloriden und Bromiden festgestellt. Das Chlor- und besonders das Bromion ist beträchtlich grösser als das Hydroxylion, beide sind aber leicht deformierbar und in dieser Deformierbarkeit haben wir den Grund dafür zu sehen, dass sie das Hydroxylion ersetzen können. Dabei entstehen allerdings als Folge gesetzmässiger Anordnung der Fremdanionen und anderer Art der Zusammenlagerung der Schichten neue Strukturtypen. Für die andern beiden Halogenionen fehlen entsprechende Untersuchungen. Die Frage, ob auch das Fluorion bei einfachen Verbindungen an Stelle des Hydroxylions in das Gitter eintreten kann, verdient aber einiges Interesse. Die Ionen $O''$, $F'$ und $OH'$ besitzen fast den gleichen Radius, $O''$ und $F'$ sind zugleich nur schwer polarisierbar, während $OH'$ ein Dipolmoment besitzt und leicht deformierbar ist. Bei komplizierten Verbindungen ist der Ersatz von $F'$ durch $O''$ und $OH'$ im Gitter erwiesen und spielt bei einer Anzahl von Mineralien eine wichtige Rolle. Es sei nur an die fluorhaltigen Silicate wie Topas und die Norbergit-Humit-Chondrodit-Gruppe erinnert. Im letzteren Falle liegen auch synthetische Versuche vor[2]). In Übereinstimmung mit der Strukturuntersuchung ergibt sich, dass das Fluorion im Gitter

[1]) Vgl. Helv. **26**, 1560 (1943) und frühere Arbeiten in dieser Zeitschrift, sowie Z. Kryst. [A] **97**, 168 (1937).

[2]) *W. Jander* und *R. Fett*, Z. anorg. Ch. **242**, 145 (1939).

an der Stelle von Hydroxylionen der Magnesiumhydroxydschichten sitzt, dass aber ein gegenseitiger Austausch der beiden Ionen nur in sehr beschränktem Masse möglich ist.

Vor einiger Zeit hat *Seifert*[1]) das Tatsachenmaterial über den Ersatz von O'' und OH' durch F' in komplexen Ionen und die dadurch bedingten Strukturänderungen zusammengestellt. Über einfache Hydroxyfluoride zweiwertiger Metalle hat zwar schon *Berzelius* berichtet; es fehlen aber neuere Untersuchungen.

Es sollte deshalb in der vorliegenden und in der folgenden Arbeit festgestellt werden, in wie weit bei zweiwertigen Metallen Verbindungsbildung zwischen Hydroxyd und Fluorid möglich ist und wie sich Hydroxyl- und Fluorion im Gitter einfacher Verbindungen krystallchemisch auswirken.

## II. Methodisches.

### 1. Die Herstellung der Hydroxyfluoride des Cadmiums.

Es ist bei früherer Gelegenheit öfters betont worden, dass man, wenn man die verschiedenen Hydroxysalze eines Metalles möglichst vollständig kennen lernen will, verschiedene Darstellungsverfahren anwenden muss. Wir haben bei der Untersuchung der Hydroxyfluoride des Cadmiums die folgenden 3 Methoden verwendet:

1. Unvollständige Fällung einer Cadmiumfluoridlösung mit Lauge.
2. Umsetzung von Cadmiumfluoridlösung mit Cadmiumhydroxyd.
3. Umsetzung von Ammoniumfluorid mit Cadmiumoxyd.

Die erste Methode gestattet es auch, die instabilen, strukturell häufig besonders interessanten Formen zu erfassen, während die beiden letzten Methoden Hydroxyfluorid in gröber krystallinen Formen liefern.

### 2. Die Ausgangslösungen.

Die Kenntnisse über das Cadmiumfluorid sind noch recht lückenhaft, so dass wir auch über diese Verbindung einige orientierende Versuche ausführen mussten. Die Löslichkeit in Wasser wurde von *Jäger*[2]) bestimmt, unter Verwendung eines Präparates „Cadmiumflorid *Kahlbaum*", bei dem es sich wahrscheinlich um das wasserfreie Salz handelte. Er fand für die Löslichkeit bei 25° 4,35 g in 100 cm³ Wasser oder 0,29 Mol im Liter.

*Nuka*[3]) stellte erst kürzlich fest, dass sich beim Umsetzen von konzentrierter Cadmiumnitratlösung mit Ammoniumfluorid bei gewöhnlicher Temperatur das Dihydrat $CdF_2$, 2 $H_2O$ bildet. Dieses Dihydrat löst sich sehr langsam und die in Lösung gegangene Menge ist stark abhängig von der Menge des Bodenkörpers. Beim Erwärmen scheidet sich aus einer in der Kälte hergestellten Lösung wieder festes Salz aus.

Wir haben das für unsere Lösungen benötigte Cadmiumfluorid nach der Methode von *Nuka* in einer Platinschale hergestellt. Dabei konnten wir bestätigen, dass das Dihydrat gebildet wird. Es gibt ein charakteristisches *Röntgen*-Diagramm, das in Fig. 1a wiedergegeben ist. Wir machten ebenfalls die Beobachtung, dass sich beim Erwärmen der Mi-

[1]) Z. Kryst. **81**, 396; **82**, 15 (1932).
[2]) Z. anorg. Ch. **27**, 34 (1901).
[3]) Z. anorg. Ch. **180**, 235 (1929).

schung auch nur auf 35°, an der Wandung des Gefässes und an der Oberfläche Salz in dichten Krusten abscheidet. Dieses erwies sich röntgenographisch ebenfalls als Dihydrat, war aber trotzdem schwerer in Lösung zu bringen.

Das Dihydrat ist an der Luft beständig, gibt aber sein Krystallwasser langsam ab beim Trocknen im Vakuum über Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd. Dabei geht es, wie röntgenographisch festgestellt wurde, in das wasserfreie Fluorid mit Flussspatgitter über (vgl. Fig. 1b). Das Dihydrat und das wasserfreie Salz scheinen die beiden einzigen Fluoride des Cadmiums zu sein.

Wir konnten die geringe Lösungsgeschwindigkeit und deren starke Abhängigkeit von der Form des Fluorids ebenfalls feststellen. Wir haben deshalb bei der Herstellung des Fluorids die Krustenbildung möglichst vermieden und den Bodenkörper nach dem Auswaschen noch feucht zum Lösungswasser gegeben und 12 Stunden auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren von Ungelöstem wurde der Gehalt der Lösung analytisch bestimmt. In dieser Weise erhielten wir Lösungen, die zwischen 0,05 bis 0,1-m. waren; die genaue Konzentration wurde vor der Verwendung analytisch ermittelt.

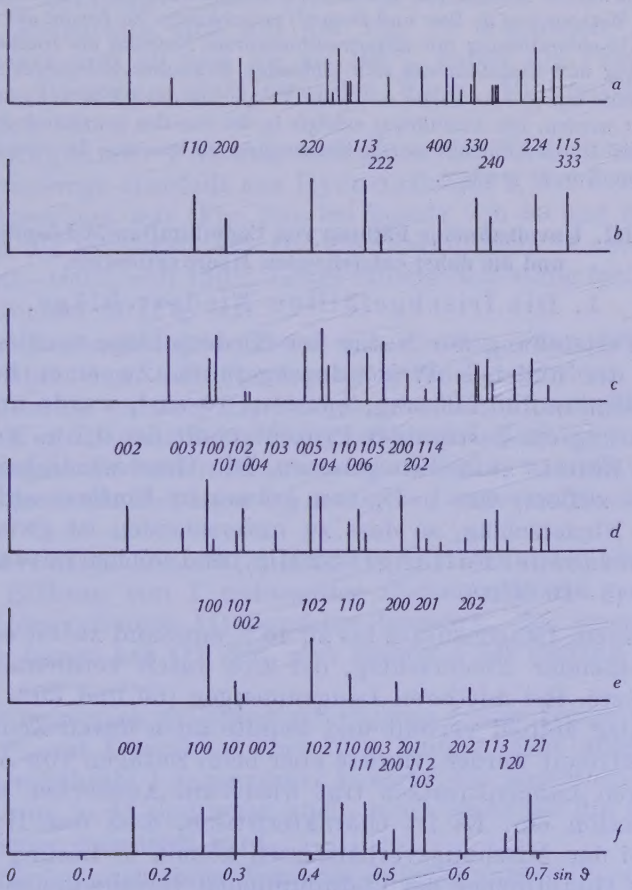


Fig. 1.

*Röntgen*-Diagramme von a) $CdF_2$, $2\,H_2O$; b) $CdF_2$; c) Hydroxyfluorid I; d) Hydroxyfluorid II; e) Hydroxyfluorid III; f) $Cd(OH)_2$.

Die für die Fällungen verwendete carbonatfreie Natronlauge wurde nach *Sörensen* durch Verdünnen von Öllauge hergestellt und unter Kohlendioxydabschluss aufbewahrt und in die Bürette übergefüllt.

Das für die Umsetzungen benötigte Cadmiumhydroxyd wurde durch Fällen des Nitrates mit Natronlauge hergestellt, durch Dekantieren gewaschen und als Suspension unter Kohlendioxydabschluss aufbewahrt.

### 3. Die verwendeten Analysenmethoden.

Da nur kleine Präparatmengen zur Verfügung standen, wurden die Analysen nach Halbmikromethoden durchgeführt.

Für die Bestimmung des Cadmiums wurde der Fluorwasserstoff mit Schwefelsäure abgeraucht und nach Glühen unter den bekannten Vorsichtsmassregeln das Cadmiumsulfat zur Wägung gebracht.

Die Bestimmung des Fluors bot gewisse Schwierigkeiten, da sie in saurer Lösung vorgenommen werden musste. Wir haben uns schliesslich für die Verwendung der massanalytischen Methode von *de Boer* und *Basart*[1]) entschlossen. Sie beruht auf der Titration mit Zirkon(IV)-chloridlösung mit alizarinsulfonsaurem Natrium als Indikator. Da Zusammensetzung und Stabilität des sich bildenden Zirkonfluorkomplexes vom $p_H$ abhängig ist, muss auf gleiche Farbe mit einer Vergleichslösung von bekanntem Fluoridgehalt titriert werden. Die Ausführung erfolgte in der von den erwähnten Autoren angegebenen Weise. Durch Kontrollversuche überzeugten wir uns, dass die erreichte Genauigkeit für unsere Zwecke genügte.

## III. Unvollständige Fällung von Cadmiumfluorid-Lösung und die dabei entstehenden Hydroxyfluoride.

### 1. Die frischgefällten Niederschläge.

Zur Feststellung der Natur der Niederschläge wurden die Versuche in der üblichen Weise durchgeführt. Zu einer bestimmten Menge Cadmiumfluoridlösung, meistens 10 $cm^3$, wurde unter intensiver Rührung ein bestimmter Prozentgehalt der 0,1-n. Natronlauge aus einer Bürette zufliessen gelassen. Die Geschwindigkeit, mit der die Lauge zufloss, war u. U. von grösserem Einfluss auf den ausfallenden Niederschlag, so dass zu unterscheiden ist zwischen Versuchen mit rascher Fällung (1–2 Min.) und solchen mit langsamer Fällung (5–10 Min.).

Bei einem Laugenzusatz bis zu 40 % entstand zuerst ein bläulich durchscheinender Niederschlag, der sich rasch verdichtete und zu Boden setzte. Bei mittleren Laugenmengen (50 und 60 %) blieb der Niederschlag kolloid verteilt und konnte auch durch Zentrifugieren nicht abgetrennt werden, flockte aber beim Zufügen von Aceton aus. Bei höheren Laugenzusätzen trat wiederum Ausflocken und rasche Sedimentation ein. Es ist charakteristisch, dass das Hydroxysalz gerade bei den Mischungsverhältnissen kolloid in Lösung bleibt, bei denen die Hauptmenge der Cadmiumionen verschwunden sind, aber noch kein Überschuss an Hydroxylionen vorhanden ist.

---

[1]) Z. anorg. Ch. **152**, 213 (1926).

Zur raschen Isolierung wurden die Niederschläge abzentrifugiert, zuerst mit Wasser, dann mit Wasser-Acetonmischungen und schliesslich mit Aceton ausgewaschen und getrocknet.

Es wurden bei diesen Fällungsversuchen zwei stabile Krystallarten mit charakteristischem *Röntgen*-Diagramm gefunden, von denen die fluoridreichere als Hydroxyfluorid I, die fluoridärmere als Hydroxyfluorid II bezeichnet werden soll. Nebstdem wurde ein Produkt mit sehr unvollkommenem Gitter erhalten, das sich unter den meisten Lösungen weiter umwandelte und als Hydroxyfluorid III bezeichnet werden soll; zwischen diesem und den stabilen wurden zudem Übergangsformen erhalten.

Bei rascher Fällung bestanden die Niederschläge bis zu einem Laugenzusatz von 50% aus unvollkommen gebautem Hydroxyfluorid I. Die Abweichungen des *Röntgen*-Diagramms solcher Fällungen von demjenigen eines gröber krystallinen und vollkommen gebauten Präparates sind aus der Fig. 2c ersichtlich. Bei einem Laugenzusatz von 60 und bis zu 100% gaben die Präparate das linienarme Diagramm der instabilen Form (Hydroxyfluorid III, Fig. 1e und 2e).

Bei langsamer Fällung bestanden die Niederschläge bis zu 70% Natronlauge ebenfalls aus Hydroxyfluorid I, das etwas weniger stark fehlgeordnet war (Fig. 2b), bei Zusatz von 80 und 90% Lauge bestanden die Präparate aus stark fehlgeordnetem II neben etwas I und bei 90—100% und 120% Lauge bildete sich wenig fehlgeordnetes Hydroxyfluorid II (Fig. 2f).

Diese Beobachtungen lassen sich deuten, wenn folgende Annahmen über den Fällungsvorgang gemacht werden. Als erstes Fällungsprodukt entsteht Hydroxyfluorid III mit unvollkommenem Gitter. Da es offenbar dem Hydroxyfluorid I strukturverwandt ist, man vergleiche die beiden Diagramme auf Fig. 2, wandelt es sich sehr rasch in dieses um und kann bei geringem Laugenzusatz nicht isoliert werden.

Wird rasch mehr als 60% Lauge zugesetzt und der Lösung damit das zur Bildung von I notwendige Cadmiumfluorid entzogen, so bleibt Hydroxyfluorid III zunächst bestehen. Bei langsamem Zufügen der Lauge hat III Zeit, sich während der Fällung in I umzuwandeln.

Fügt man nach vollständiger Fällung weiter Lauge zu, so wird Hydroxyfluorid I zunächst (bei 70% Lauge) nicht umgesetzt. Bei weiterem erhöhtem Laugenzusatz bewirkt das angestiegene $p_H$ eine Umwandlung in II und zwar auch, wenn mehr als die äquivalente Laugenmenge zugesetzt wird.

Es wurden auch einige Versuche darüber angestellt, was passiert, wenn in umgekehrter Weise gefällt wird, d. h. wenn zu Natronlauge ein Überschuss an Cadmiumfluoridlösung gegeben wird. Es

ergab sich, dass, wenn soviel Fluorid zugesetzt wird, dass die verwendete Lauge 20 % der äquivalenten Menge entspricht, der Bodenkörper schon gleich nach der Fällung aus einem nur wenig fehlgeordnetem Hydroxyfluorid I besteht, d. h. das zuerst ausfallende aktive Hydroxyd wandelt sich in der relativ konzentrierten Lösung

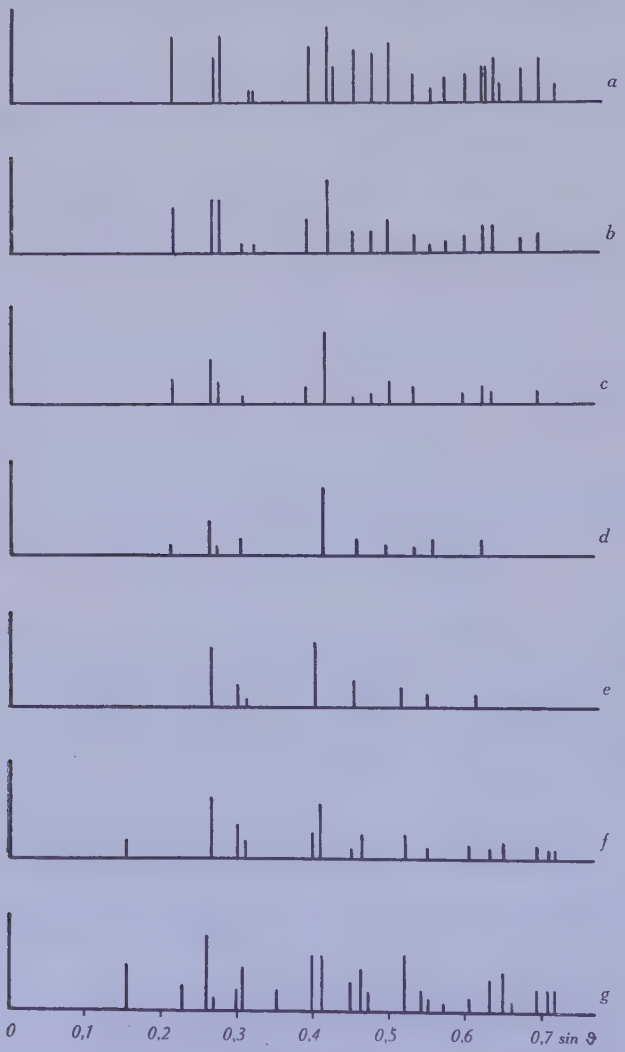


Fig. 2.

*Röntgen*-Diagramme von a) Hydroxyfluorid I, Standardpräparat; b) Hydroxyfluorid I, fehlgeordnet (20—70% NaOH, langsam gefällt; dito gealtert); c) Hydroxyfluorid I, stark fehlgeordnet (70%, mittelrasch gefällt); d) Hydroxyfluorid I, Übergang zu III (70%, rasch gefällt, gealtert); e) Hydroxyfluorid III (60—100%, rasch gefällt); f) Hydroxyfluorid II, fehlgeordnet (80—90%, rasch gefällt, gealtert); g) Hydroxyfluorid II, Standardpräparat.

sofort in Hydroxysalz um. Wird nur soviel Cadmiumfluorid zugesetzt, dass die Lauge 80 % der äquivalenten Menge entspricht, dann besteht der Bodenkörper aus stark fehlgeordnetem Hydroxyd und nur sehr wenig Hydroxysalz. Er verändert sich auch nach sehr langer Alterung (1 Jahr) kaum. Folglich wandelt sich das Hydroxyd in der verdünnten Fluoridlösung nur zu einem sehr kleinen Teil in Hydroxysalz um, andererseits verhindert aber die Fluoridlösung eine Gitterausheilung des Hydroxyds.

Wir haben auch einige Fällungen mit Kalilauge und Ammoniak vorgenommen. Bei ersterer waren die Ergebnisse genau gleich wie bei der Natronlauge. Bei Ammoniak waren die frischen Fällungen auch bei einem Zusatz von 20 % sehr stark fehlgeordnet, ungefähr entsprechend Fig. 2c, alterten aber rasch und ergaben ein recht gut geordnetes Produkt. Infolge der puffernden Wirkung der $NH_4$-Ionen wurde erst bei hohem Ammoniakzusatz die Bildung von Hydroxyfluorid II beim Altern beobachtet und zwar wiederum in sehr vollkommener Ausbildung. Dagegen trat auch bei einem Zusatz von 150 % der äquivalenten Ammoniakmenge keine Bildung von Hydroxyd ein. Die Bildung gut geordneter Produkte unter ammoniakalischer Lösung ist wohl auf die lösende Wirkung des Ammoniaks als Folge der Komplexbildung zurückzuführen.

### 2. Alterung der Niederschläge.

Um die Alterung zu verfolgen und die dabei auftretenden Verbindungen festzustellen, wurden die wie oben angegeben hergestellten Niederschläge in verschlossenen Reagensgläsern unter der Mutterlauge stehen gelassen. Äusserlich machte sich die Alterung der Hydroxyfluoride nur wenig bemerkbar, indem sich das von vornherein nur kleine Endvolumen des Bodenkörpers fast gar nicht veränderte. In den Fällen, wo das Hydroxyfluorid nach der Fällung ganz oder teilweise kolloid in Lösung blieb, fand im allgemeinen eine Ausflockung statt, nur bei einem Zusatz von 60 % Lauge sedimentierte der Niederschlag auch bei langer Alterung nicht. Nach Zusatz der äquivalenten Menge Lauge machte sich die Umwandlung des Hydroxyfluorids in Hydroxyd in einer Vergrösserung des Endvolumens bemerkbar.

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit rasch gefällten Niederschlägen, die während 20 Tagen unter der Mutterlauge gestanden hatten, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Bis zu einem Laugenzusatz von 60 % bestanden die Bodenkörper aus ziemlich stark fehlgeordnetem Hydroxyfluorid I. Bei 70 % Laugenzusatz gaben die Präparate ein *Röntgen*-Diagramm, das neben den Linien von Hydroxyfluorid III wenige weitere zeigte, die z. T. mit solchen von I übereinstimmen (Fig. 2d). Da auch I Linien von III aufweist, müssen diese Präparate als Übergangsformen von III zu I

aufgefasst werden. Bei 80 und 90 % Laugenzusatz gaben die Präparate das *Röntgen*-Diagramm eines fehlgeordneten Hydroxyfluorids II (Fig. 2f).

Das bei langsamer Fällung gebildete Hydroxyfluorid I zeigte beim Altern ebenfalls nur eine sehr geringe Ausheilung des Gitters. Besonders bemerkenswert ist, dass sich Hydroxyfluorid II auch nach Zufügen der äquivalenten Laugenmenge oder sogar bei einem kleineren Laugenüberschuss nicht in Hydroxyd umwandelt. Erst ein grösserer Laugenüberschuss (20—50 %) vermag diese Umsetzung hervorzurufen.

### 3. $p_H$-Messungen.

Wie bei anderen ähnlichen Untersuchungen haben wir, um weiteren Einblick in die Vorgänge bei der Fällung und Alterung der Hydroxyfluoride zu erhalten, das $p_H$ der überstehenden Lösung nach dem Abtrennen des Bodenkörpers bestimmt. Wir bedienten uns dazu eines Keilkolorimeters nach *Arrhenius-Bjerrum;* für die hohen $p_H$, wo es nicht mehr auf grosse Genauigkeit ankam, verwendeten wir Lyphanpapier.

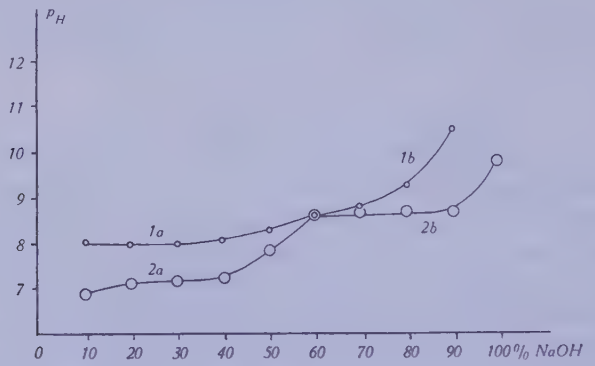


Fig. 3.

Änderung des $p_H$ beim Fällen (1a und 1b) und Altern (2a und 2b).

In Fig. 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Wie man sieht, zerfällt Kurve 1 für frischgefällte Niederschläge in zwei Äste. Nach den röntgenographischen Untersuchungen entspricht Kurvenstück 1a dem $p_H$ über Hydroxyfluorid I, 1b demjenigen über III.

Nach 20-tägigem Altern der Niederschläge unter der Mutterlauge zeigte diese $p_H$-Werte, wie sie in Kurve 2 wiedergegeben sind. Die Kurve zeigt ebenfalls zwei Äste, doch liegen die Werte mit Ausnahme desjenigen bei 60 % Lauge beträchtlich unterhalb denjenigen der frischen Niederschläge.

Nach der Theorie der Fällung von Metallsalzlösungen bei Bildung von Hydroxysalzen[1]) entspricht der beobachtete

[1]) *Feitknecht*, Helv. **16**, 1302 (1933).

Knickpunkt der Titrationskurve dem Mischungsverhältnis, bei dem zwei verschiedene Hydroxysalze miteinander im Gleichgewicht sind. Aus dem Anstieg der Kurvenstücke 1a und 2a bei ca. 50 % ist zu schliessen, dass Hydroxyfluorid I eine Zusammensetzung nahezu $CdF_2$, 1 $Cd(OH)_2$ besitzt und erst in praktisch cadmiumfluorid reier Lösung instabil wird.

Der starke Abfall der OH-Ionenkonzentration beim Altern von Hydroxyfluorid I um rund eine Zehnerpotenz ist bemerkenswert, weil röntgenographisch keine weitergehende Ausheilung des Gitters festzustellen ist. Es ist dies wahrscheinlich so zu deuten, dass das Gitter nur in einer dünnen Oberflächenschicht ausheilt und dies zu der beobachteten Löslichkeitsverminderung führt.

Der allmähliche Anstieg des Kurvenastes 1b bedeutet, dass sich die Zusammensetzung von Hydroxyfluorid III mit zunehmendem Laugenzusatz ändert. Falls sich beim Altern Gleichgewicht zwischen verschiedenen konstant zusammengesetzten Phasen einstellt, müsste nach dem ersten Knickpunkt ein ebenes fast wagrechtes Kurvenstück folgen, entlang welchem sich das Hydroxyfluorid I in das höher basische II umwandelt. Hierauf müsste nach einem weiteren steilen $p_H$-Anstieg wieder ein flaches Stück entsprechend der Umwandlung von Hydroxyfluorid II in Hydroxyd folgen. Hydroxyfluorid II würde, wenn es konstant zusammengesetzt wäre, nur bei einem ganz bestimmten, der Zusammensetzung entsprechenden Mischungsverhältnis, vorliegen.

Die wirklichen Verhältnisse sind nun so, dass an Stelle des Gemisches von I und II ein sehr stark fehlgeordnetes Produkt auftritt und nachher bei fast konstant bleibendem $p_H$ über ein Mischungsverhältnis von ca. 75—95 % Lauge Hydroxyfluorid II, das demnach eine wechselnde Zusammensetzung haben muss. Erst bei einem Zusatz der äquivalenten Laugenmenge bildet sich bei einem $p_H$ von rund 9,5 aus dem Hydroxyfluorid III Hydroxyd neben wenig Hydroxyfluorid II.

Bei langsamer Fällung stellen sich bei höherem Laugenzusatz die definitiven $p_H$-Werte nur sehr langsam ein und schon kleine Unterschiede in der Ausführung der Fällung bewirken, dass die nach einer bestimmten Zeit erhaltenen Resultate unregelmässig sind. Es werden, bei der Bildung von II über I häufig $p_H$-Werte beobachtet, die höher sind als die Kurve 2b von Fig. 3.

Aus den röntgenographischen Daten und den $p_H$-Messungen lassen sich nun noch einige nähere Angaben über die Beständigkeit der verschiedenen Hydroxyfluoride machen. Zunächst lässt sich, ähnlich wie beim Hydroxychlorid I, das Löslichkeitsprodukt berechnen[1]). Wie aus Fig. 3 zu ersehen ist, stellt sich beim Fällen einer

[1]) *Feitknecht* und *Gerber*, Helv. **20**, 1344 (1937).

0,0625-m. $CdF_2$-Lösung beim Versetzen mit 20% Natriumhydroxyd ein $p_H$ von 7,1 ein. Aus der Konzentration der Ausgangslösungen, dem Mischungsverhältnis und der Zusammensetzung des Bodenkörpers, ergeben sich für die Konzentration der Ionen in der überstehenden Lösung die folgenden Werte:

$$[Cd^{\cdot\cdot}] = 2{,}8 \times 10^{-2},\ [F'] = 8{,}0 \times 10^{-2}$$

Wie aus dem folgenden Abschnitt zu entnehmen ist, haben wir für die Zusammensetzung der mit der Lösung in Berührung befindlichen Oberfläche der Teilchen die Formel CdOHF anzunehmen. Demnach erhält man für das Löslichkeitsprodukt von Hydroxyfluorid I:

$$[Cd^{\cdot\cdot}] \times [OH'] \times [F'] = 2{,}8 \times 10^{-2} \times 8 \times 10^{-2} \times 10^{-7} = 2{,}2 \times 10^{-10}$$

Das Hydroxyfluorid I hat ein um rund eine Zehnerpotenz grösseres Löslichkeitsprodukt als das gleich zusammengesetzte Hydroxychlorid I, und deshalb stellt sich in der Lösung über dem Niederschlag des letzteren ein höheres $p_H$ ein[1]). Für die Beständigkeitsgrenze von Hydroxychlorid I, d. h. für die Konzentration von Cadmiumchlorid, bei dem Hydroxychlorid I und II miteinander im Gleichgewicht sind, wurde ungefähr $1 \times 10^{-2}$ gefunden. Für das Hydroxyfluorid I lässt sich ein entsprechender Wert nicht berechnen, da sich zwischen das Beständigkeitsgebiet von Hydroxyfluorid I und II ein Gebiet einschiebt, in dem Übergangsformen auftreten. Aus der Tatsache, dass diese Übergangsformen erst bei einem $p_H$ von 8,5 in Hydroxyfluorid II übergehen, lässt sich ableiten, dass Hydroxyfluorid I bis zu einer Cadmiumfluoridkonzentration von $10^{-3}$—$10^{-4}$ beständig ist.

Hydroxyfluorid II scheint bei den verwendeten Lösungen bei einem $p_H$ von ungefähr 9,5 mit Hydroxyd im Gleichgewicht zu sein. Einmal gebildet, ist es aber auch in stärker alkalischer Lösung sehr lange haltbar.

### 4. Zusammensetzung der Hydroxyfluoride.

Um genügend Material für die Analysen zu erhalten, mussten grössere Ansätze gefällt werden. Die Fällungsbedingungen waren hier nicht mehr ganz die gleichen wie bei den kleinen Ansätzen. Der Laugenzufluss war so, dass eine mittlere Fällungsgeschwindigkeit resultierte; die meisten Präparate wurden nach kurzer Alterung isoliert. Von jedem analysierten Präparat wurde eine röntgenographische Kontrollaufnahme hergestellt. Fällungsbedingungen, Struktur, das am nächsten kommende *Röntgen*-Diagramm und Zusammensetzung sind in der Tabelle I zusammengestellt. Cadmium und Fluor wurde in der früher angegebenen Weise bestimmt, wobei für das Fluor 3—5 Bestimmungen gemacht und der Mittelwert daraus genommen wurde. Der Prozentgehalt an OH′ wurde berechnet

[1]) *Feitknecht* und *Gerber*, Helv. **20**, 1344 (1937).

unter der Annahme, dass die Anzahl Mole F′ und OH′ auf 1 $Cd^{\cdot\cdot}$ gleich 2 sind. Addiert man die so erhaltenen Prozentzahlen, so erhält man etwas weniger als 100 %; dieser Rest, der bei einigen Präparaten mehrere Prozente betrug, ist wohl auf adhärierendes Wasser, und in den Fällen, wo vorangehend der Analyse die Dichte bestimmt wurde, auf adhärierendes Xylol zurückzuführen.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, besitzt das durch Fällen mit 20 % Ammoniak und Altern lassen erhaltene Hydroxyfluorid I, ziemlich genau die Zusammensetzung 1 $CdF_2$, 1 $Cd(OH)_2$. Die in ähnlicherweise durch Fällen mit Natronlauge hergestellten Präparate enthalten aber rund 1,5 $Cd(OH)_2$ auf 1 $CdF_2$, sind aber auch stärker fehlgeordnet. Nach Fällung mit 60 % Lauge kann Hydroxyfluorid I bei noch stärkerer Fehlordnung noch mehr Hydroxyd enthalten.

**Tabelle 1.**

Zusammensetzung der Cadmiumhydroxyfluoride.

| Nr. | Herstellung | Struktur | % Cd | % F | % OH | % Rest | Zusammensetzung $CdF_2$ : $Cd(OH)_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 21 V | Umsetzung von $CdF_2$ mit $Cd(OH)_2$ | I (Fig. 2a) | 74,82 | 12,43 | 11,12 | 1,6 | 1 | 1,03 |
| 23 I | Fällung mit: 20% $NH_3$ . . . . | I (Fig. 2a) | 74,48 | 12,54 | 11,23 | 1,7 | 1 | 1,01 |
| 26.2 | 20% NaOH . . . | I (Fig. 2b) | 72,13 | 9,73 | 13,15 | 5,0 | 1 | 1,51 |
| 29 | 25% NaOH . . . | I (Fig. 2b) | 70,5 | 9,42 | 13,5 | 6,6 | 1 | 1,53 |
| 26.6 | 60% NaOH . . . | I (Fig. 2b-c) | 74,95 | 8,95 | 14,65 | 1,5 | 1 | 1,83 |
| 23 IV | 80% $NH_3$, gealtert | I (Fig. 2c) | 74,97 | 7,26 | 16,18 | 1,6 | 1 | 2,48 |
| 26.7 | 70% NaOH . . . | I (Fig. 2c) | 73,99 | 6,50 | 16,51 | 4,0 | 1 | 2,85 |
| 26.8 II | 80% NaOH . . . | II (Fig. 2f) | 73,90 | 4,95 | 17,90 | 3,2 | 1 | 4,05 |
| 13.1 | ~80% NaOH . . . | II (Fig. 2g) | 74,5 | 4,26 | 18,72 | 2,5 | 1 | 4,92 |
| 26.8 I | ~85% NaOH . . | II (Fig. 2g) | 74,16 | 3,57 | 19,35 | 3,0 | 1 | 6,00 |

Die Zusammensetzung von Hydroxyfluorid I ist nach der Analyse der Präp. 21 V und 23 I 1 $CdF_2$, 1 $Cd(OH)_2$ oder CdOHF. Die Abweichung von dieser Idealformel bei den Präparaten 26.2 und 29 ist darauf zurückzuführen, dass bei der Fällung ein hydroxydreicheres unvollkommen geordnetes Produkt entsteht, dessen Teilchen beim Altern, wie schon aus den $p_H$-Messungen und den röntgenographischen Beobachtungen geschlossen wurde, nur oberflächlich ausheilen. Unter den noch Cadmiumfluorid enthaltenden neutralen Lösungen dürfte nur das Hydroxyfluorid mit der Idealformel beständig sein[1]). Dagegen scheinen sich nach vollständigem Ausfällen des Cadmiumfluorids mit steigendem $p_H$ Gleichgewichtszustände

[1]) Vgl. die analogen Beobachtungen beim Altern der Hydroxychloride des Zinks, *Feitknecht* und *Weidmann*, Helv. **26**, 1911 (1943).

einzustellen, bei denen das Hydroxyfluorid I mehr Hydroxyd enthält. Die Übergangsformen zwischen III und I sind noch hydroxydreicher (Präp. 23 IV und 26.7).

Beim Hydroxyfluorid II schwankt der Hydroxydgehalt bei annähernd gleicher Fehlordnung des Gitters zwischen 4 bis mindestens 6 Formelgewichten $Cd(OH)_2$ auf 1 $CdF_2$.

Die Zusammensetzung des instabilen Hydroxyfluorid III konnte nicht direkt ermittelt werden, da es bei der Herstellung grösserer Präparatmengen schon beim Isolieren altert. Sie kann aber aus der Fällungskurve und der Zusammensetzung der gealterten Präparate erschlossen werden. Es ist schon erwähnt worden, dass nach der Änderung des $p_H$ beim Fällen die Zusammensetzung variabel sein muss. Der obere Grenzwert für den Fluoridgehalt muss ungefähr gleich sein wie bei dem durch Fällung mit 60 % Lauge und Alterung erhaltenen stark fehlgeordnetem I (Präp. 26.6), da die Lösung über beiden den gleichen $p_H$-Wert besitzt und praktisch frei von Cadmiumionen ist. Der $p_H$-Wert bei Fällung mit 100 % Lauge ist unsicher. Da aber bei 90 % Lauge das $p_H$ 10,4 beträgt, ergibt sich, dass praktisch alle zugefügten Hydroxylionen sich im Niederschlag befinden, dieser also die ungefähre Zusammensetzung 1 $CdF_2 \cdot$ 9 $Cd(OH)_2$ hat. Demnach kann die Zusammensetzung von Hydroxyfluorid III ungefähr in den Grenzen 1 $CdF_2$, 1,8 $Cd(OH)_2$ bis 1 $CdF_2$, 9 $Cd(OH)_2$ schwanken.

### IV. Bildung von Hydroxyfluorid durch Umsetzen von Cadmiumhydroxyd mit Cadmiumfluorid.

Um Hydroxyfluorid durch Umsetzen von Cadmiumhydroxyd mit Cadmiumfluorid herzustellen, wurde eine Suspension des ersteren mit einer Lösung des letzteren in bestimmten Verhältnissen gemischt. Die eine Versuchsreihe wurde in der Kälte durchgeführt; zu diesem Zwecke wurden die Mischungen in *Erlenmeyer*-Kolben, die innen mit Paraffin überzogen waren, aufbewahrt. Die Umsetzung erfolgte sehr langsam und war auch bei Mischungen mit einem grossen Fluoridüberschuss erst nach mehreren Wochen vollendet. Bei den Präparaten mit einem Hydroxydüberschuss stellte sich erst nach mehr als einem Jahr ein stationärer Zustand ein.

Um eine raschere Umsetzung zu erhalten, wurde eine Reihe von verschiedenen Mischungen von Cadmiumhydroxyd und -Fluorid in einer Platinschale in einer Stickstoffatmosphäre auf dem Wasserbad erwärmt. Bei Mischungen mit einem Fluoridüberschuss war die Umsetzung nach einigen Stunden beendet.

In beiden Versuchsreihen bestand der Bodenkörper bei den Mischungen, bei denen das Verhältnis Fluorid:Hydroxyd grösser als 1 war, aus Hydroxyfluorid I; bei den Mischungen mit einem Hydroxydüberschuss aus Hydroxyfluorid I und Hydroxyd. Hydroxyfluorid II oder Übergangsformen wurden nicht erhalten. Diese bilden sich demnach nur bei der Fällung.

Das so erhaltene Hydroxyfluorid I war ein sehr feinkörniger Bodenkörper; unter dem Mikroskop waren sehr kleine, abgerundete, stark doppelbrechende Teilchen zu erkennen; charakteristische

Krystallformen traten nicht auf. Das *Röntgen*-Diagramm zeigte sehr scharfe Linien, es ist für die Aufstellung des Standarddiagramms verwendet worden.

Wie aus der ersten Zeile der Tabelle 1 zu ersehen ist, hatte ein in der Wärme erhaltenes Präparat ziemlich genau die Zusammensetzung CdOHF.

**V. Hydroxyfluorid durch Umsetzen von Cadmiumoxyd mit Ammoniumfluorid.**

Im Hinblick auf die Ermittlung der Struktur von Hydroxyfluorid I haben wir versucht, grössere und gut ausgebildete Krystalle zu erhalten. Dazu kam eine Methode in Frage, bei der sich die gewünschte Verbindung nur langsam ausscheidet.

*Tassilly*[1]) hat vor längerer Zeit gezeigt, dass man Hydroxysalze auch erhalten kann, wenn man Metalloxyd in Ammoniumsalz auflöst. *Helmholt*[2]) hat einige Jahre später durch Auflösen von Metalloxyd, bzw. Hydroxyd in Ammoniumfluorid, Ammonium-Doppelfluoride einer Reihe von Metallen hergestellt. Beim Cadmium fand er, dass sich das Hydroxyd nur in beschränkter Menge in Ammoniumfluorid auflöst und dass sich beim Eindampfen der dabei entstehenden Lösung ein Doppelfluorid der Zusammensetzung $CdF_2$, 1 $NH_4F$ ausscheidet.

Wir haben bei unseren Versuchen Cadmiumoxyd in Ammoniumfluoridlösung umgesetzt. Dabei löste sich ein Teil des braunen Oxyds auf, ein Teil wandelte sich in einen weissen Bodenkörper um, der sich röntgenographisch als Hydroxyfluorid I erwies. Die Umsetzung war von einer starken Ammoniakentwicklung begleitet. Aus der vom Bodenkörper abfiltrierten Lösung schieden sich beim Stehen langsam Doppelverbindungen und später Hydroxyfluorid I aus. Wir haben mindestens zwei verschiedene Doppelverbindungen mikroskopisch und röntgenographisch identifizieren können, eine tetragonale und rhombische. Wir haben diese Doppelverbindungen chemisch nicht näher untersucht und können deshalb nicht angeben, wie weit sie identisch sind mit dem *Helmholt*'schen Doppelsalz, oder ob eventl. auch Ammoniakate vorlagen. Wir fanden, dass die spätere Ausscheidung von Hydroxyfluorid I begünstigt wird, wenn in einer konzentrierteren Lösung von Ammoniumfluorid (ca. 25 %) möglichst viel Cadmiumoxyd aufgelöst wird.

Ein einigermassen günstiges Resultat erzielten wir bei der folgenden Versuchsausführung. 25 $cm^3$ einer 25-proz. Ammoniumfluoridlösung wurden mit 5 g Cadmiumoxyd versetzt und die Mischung von Zeit zu Zeit geschüttelt, wobei eine starke Ammoniakentwicklung eintrat. Nach 2—4 Stunden war die Umsetzung beendet und es wurde von ausgeschiedenem Hydroxyfluorid abfiltriert. Im Laufe einiger Tage schieden sich aus der klaren Lösung grössere Krystalle hauptsächlich der tetragonalen Doppelverbindung aus. Dabei traten zwei charakteristische Ausbildungsformen auf, entweder tafelförmige Kombinationen von Basis- und Pyramidenflächen oder prismatische Krystalle mit den gleichen Kombinationen. Die Krystalle sind optisch einachsig negativ, also tetragonal und gaben

[1]) Ann. chim. physique [7] **17**, 107 (1899). [2]) Z. anorg. Ch. **3**, 136 (1893).

ein charakteristisches *Röntgen*-Diagramm. Nach Form und optischem Verhalten kann diese Doppelverbindung in einem Präparat leicht identifiziert werden. An der Luft trüben sich die Krystalle rasch und zerfallen allmählich.

Nebstdem schied sich gelegentlich auch die rhombische Doppelverbindung aus, die ein anderes linienreicheres *Röntgen*-Diagramm gab. Allerdings bildete sich diese Verbindung hauptsächlich bei etwas anderer Ausführung der Versuche, und wird unten noch etwas näher beschrieben.

Beim weiteren Stehen der von den Doppelverbindungen abgetrennten Lösung krystallisierte unter ständiger Ammoniakentwicklung, im Verlauf von 1 bis 2 Wochen, an der Flüssigkeitsoberfläche und am Boden des Platintiegels eine Kruste von Hydroxyfluorid I in vorwiegend nieriger Ausbildung. Zudem trübte sich die Lösung leicht infolge Ausscheidung von Hydroxyfluorid in feinster Verteilung. Die einzelnen Kryställchen der Krusten hatten die Form unregelmässiger Doppelpyramiden, waren häufig verzwillingt und stark doppelbrechend.

Wurde diese Ausscheidung von basischem Fluorid abfiltriert, so schied sich aus der klaren Lösung von neuem ein Krystallbrei aus, der neben wenig der Doppelverbindung grössere Krystalle von Hydroxyfluorid I enthielt. Es waren dies die grössten Krystalle, die erhalten werden konnten, sie waren aber immer noch zu klein für die Herstellung von Drehkrystallaufnahmen. Sie werden weiter unten krystallographisch näher beschrieben.

Die Herstellung von zwar nur kleinen, aber schön ausgebildeten Krystallen gelang auch beim Versetzen einer Lösung von Cadmiumoxyd in Ammoniumfluorid mit wenig Alkohol. Fügt man zu einer solchen Lösung ganz wenig Alkohol (1—2 Tropfen auf 1 $cm^3$), so scheidet sich im Laufe einiger Minuten die rhombische Doppelverbindung aus. Ist die Lösung ganz frisch, so entstehen zur Hauptsache lange feine Nadeln neben wenigen kurzen Prismen, aus gealterten Lösungen schieden sich hauptsächlich Prismen aus.

Die krystalloptische und röntgenographische Untersuchung ergab, dass es sich bei beiden Formen um die gleiche Krystallart handelt. Nadeln und Prismen sind optisch zweiachsig und löschen in allen Richtungen gerade aus; sie sind demnach rhombisch. Röntgenographisch erwiesen sie sich auch identisch mit der sich gelegentlich bei einfachem Altern ausscheidenden rhombischen Doppelverbindung.

Nach einiger Zeit beginnt neben der Doppelverbindung auch Hydroxyfluorid I auszukrystallisieren. Pipettiert man die Lösung vom Bodenkörper ab, so gelingt es, eine Krystallisation von reinem Hydroxyfluorid I zu erhalten. Ebenso kommt man zu fast reinem schön ausgebildetem Hydroxyfluorid I, wenn man eine gealterte Lösung, aus der sich die Doppelverbindung ausgeschieden hat, filtriert und dann mit sehr wenig Alkohol versetzt.

Die so erhaltenen Krystalle waren zu klein, um zur Aufnahme von Einkrystalldiagrammen verwendet werden zu können; auch eine genaue Winkelvermessung war nicht möglich. Dagegen lassen sie sich krystallographisch beschreiben und in Fig. 4 sind die charakteristischen Flächenkombinationen wiedergegeben[1]).

Die Krystalle löschen in allen Richtungen symmetrisch aus und sind optisch zweiachsig; sie sind demnach rhombisch. Die vorherrschenden Flächen müssen als Kombination zweier rhombischer Bisphenoide gedeutet werden, da ihre Schnittkante schief liegt. Die charakteristischen kleinen Parallelogramme treten viermal auf und bilden entweder zwei Pinakoide oder ein rhombisches Prisma. Das Basispinakoid hat die Flächensymmetrie $C_2$. Weitere Digyren treten

[1]) Herr Prof. *Huttenlocher*, Direktor des mineralogischen Instituts, war uns bei der krystallographischen Untersuchung behilflich, wofür wir ihm bestens danken.

in der Mitte der schiefen Kanten aus. Die Krystalle gehören demnach der Klasse $D_2$ an.

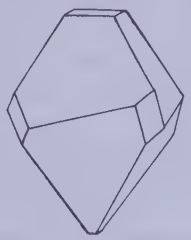

Fig. 4.
Die wichtigsten Flächenkombinationen des CdOHF.

Die optischen Achsen treten in den ausgeprägten Flächen der Disphenoide aus. $n_\alpha$ liegt bei der angenommenen Aufstellung in Richtung der c-Achse.

### VI. Konstitution der Hydroxyfluoride.

#### 1. Hydroxyfluorid I.

Das *Röntgen*-Diagramm des Cadmiumhydroxyfluorids I konnte nicht indiziert werden. Aus dem Diagramm lässt sich aber schliessen, dass sehr wahrscheinlich nicht eine Schicht- sondern eine *Gitterstruktur*[1]) vorliegt, was sich auch aus dem Habitus der Krystalle ergibt.

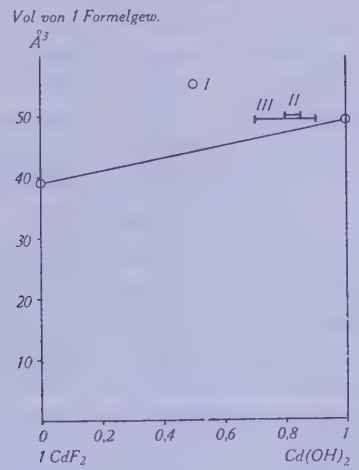


Fig. 5.
Volumina der Formelgewichte.

Von Interesse ist auch ein Vergleich der Raumausdehnung von Fluorid, Hydroxyd und Hydroxyfluorid. Für Hydroxyfluorid I

[1]) Vgl. *Niggli*, Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie 1941, p. 282.

wurde die Dichte pyknometrisch bestimmt und ein Wert von 4,395 gefunden. In Tab. 2 und der Fig. 5 sind die Werte für die Volumina von einem Formelgewicht Fluorid, Hydroxyd und Hydroxysalz eingetragen. Es fällt auf, dass die Volumenausdehnung des Hydroxyds wesentlich grösser ist, als diejenige des Fluorids, was z. T. darauf zurückzuführen ist, dass die Koordinationszahl kleiner ist, nämlich 6 statt 8.

Das Volumen von Hydroxyfluorid I liegt nun noch wesentlich über der Verbindungsgeraden der Volumina des Fluorids und Hydroxyds, es findet also bei der Vereinigung von Hydroxyd mit Fluorid eine beträchtliche Volumausdehnung statt. Daraus folgt, dass die Koordinationszahl höchstens 6 sein kann. Demgegenüber beobachtet man bei der Vereinigung von Cadmiumhydroxyd mit Chlorid zu Hydroxychlorid I (CdClOH) eine Volumkontraktion[1]), was darauf zurückgeführt werden kann, dass die Chlor- und Hydroxylionen im Gitter durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind. Die grosse Volumausdehnung beim Hydroxyfluorid I spricht gegen eine Annahme von Wasserstoffbindungen im Gitter.

**Tabelle 2.**

| Verbindung | Gittertyp | a | c bez. c′ | c/a bez. c′/a | V in Å³ |
|---|---|---|---|---|---|
| $CdF_2$ . . . . . | C 1 | 5,40 | | | 39,0 |
| Hydroxyfluorid I . | | | | | 55,3 |
| „ II . | | 3,42 | 4,95 | 1,45 | 50,1 |
| „ III | B 8 | 3,38 | 4,98 | 1,47 | 49,4 |
| $Cd(OH)_2$ . . . . . | C 6 | 3,49 | 4,69 | 1,34 | 49,5 |
| CdClOH . . . . . | EO 3 | 3,66 | 5,13 | 1,41 | 59,6 |
| bas. Chlorid II . . | C 19 | 3,58 | 5,47 | 1,53 | 60,9 |

## 2. Hydroxyfluorid II.

Das *Röntgen*-Diagramm von Hydroxyfluorid II zeigt grössere Ähnlichkeit mit demjenigen des Hydroxyds. Unter Annahme hexagonaler Struktur und einer doppelt so grossen Elementarzelle wie beim Hydroxyd liessen sich sämtliche Linien indizieren. Die Zuordnung ist allerdings z. T. unsicher (vgl. Fig. 1d). Für die Dimensionen der Elementarzelle erhält man die folgenden Werte: a = 3,42, c = 9,90. a ist demnach etwas kleiner als beim Hydroxyd, c etwas mehr als doppelt so gross (vgl. Tab. 2). Daraus folgt, dass Hydroxyfluorid II ein Einfachschichtengitter besitzt wie das Hydroxyd und die Hydroxychloride, und die Elementarzelle zwei Schichten enthält (c = 2c′). Eine genauere Strukturbestimmung liess sich nicht durchführen.

[1]) *Feitknecht* und *W. Gerber*, Z. Kryst. [A] **97**, 168 (1937).

Aus den Dimensionen der Elementarzelle lässt sich das Volumen eines Formelgewichtes ermitteln. Man sieht aus Fig. 5 und Tab. 2, dass es fast gleich gross ist wie dasjenige des Hydroxyds. Unterschiede bei den hydroxydreichen und hydroxydärmern liessen sich nicht feststellen.

Von Interesse ist auch, dass der Abstand der Atome in den Schichten (a) kleiner, der Schichtenabstand ($c' = c/2$) grösser als beim Hydroxyd ist. $c'/a$ ist auch grösser als beim Hydroxychlorid I, so dass auch bei diesem Hydroxyfluorid keine besondern Wasserstoffbrücken zwischen den Schichten zu bestehen scheinen.

### 3. Hydroxyfluorid III.

Das *Röntgen*-Diagramm von Hydroxyfluorid III liess sich vollständig hexagonal indizieren. Die Elementarzelle hat die Dimensionen $a = 3{,}38$, $c = 4{,}95$; sie sind also ähnlich denjenigen des Hydroxyds (vgl. Tab. 2).

Das *Röntgen*-Diagramm unterscheidet sich von demjenigen des Hydroxyds vor allem durch das Fehlen von 001, die geringere Intensität von 101 und die grössere Intensität von 102. Zudem sind infolge der starken Fehlordnungen alle Reflex höherer Ordnung schwach.

Eine vollständige Strukturanalyse lässt sich bei dem unvollkommenen Diagramm nicht durchführen, immerhin führen die oben erwähnten Merkmale des *Röntgen*-Diagramms zu dem folgenden Strukturvorschlag. Die Cadmiumionen befinden sich nicht wie beim Hydroxyd in den Lagen 000, sie sind vielmehr statistisch über die Lagen 000 und $00{}^1/_2$ verteilt, so dass die Hälfte dieser Plätze besetzt ist. Es resultiert so eine Struktur vom B8-Typ, bei der nur die Hälfte der Plätze der Metallatome besetzt sind.

Zur Prüfung dieses Strukturvorschlages haben wir die Intensitäten der wichtigsten Linien berechnet, mit der Annahme, dass die Ionen die folgenden Koordinaten haben: $^1/_2$ $Cd^{\cdot\cdot}$ in 000 und $00{}^1/_2$, $OH'$ bzw. $F'$ in $^1/_3{}^2/_3{}^1/_4$ und $^2/_3{}^1/_3{}^3/_4$. Für $OH'$ und $F'$ wurde das gleiche Streuvermögen angenommen. Es wurden die Strukturfaktoren für die wichtigsten Linien berechnet und unter Berücksichtigung des *L rentz*- und des Polarisationsfaktors die in der Tab. 3 angegebenen relativen Werte für die Intensitäten erhalten.

Tabelle 3.

| Index | Int. ber. | Int. gef. |
|---|---|---|
| 100 | 205 | stark |
| 101 | 27 | schwach |
| 102 | 350 | stark |
| 110 | 180 | mittel |

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, stimmen die berechneten mit den beobachteten Intensitäten befriedigend überein. Reflexe höherer Ordnung können wegen der starken Fehlordnung des Gitters nicht mehr berücksichtigt werden.

Die hier beschriebene Struktur verdankt ihre Entstehung offenbar den verschiedenen Tendenzen der OH′- und F′-Ionen; die OH′-Ionen streben eine Schichtstruktur, die F′-Ionen eine Gitterstruktur an. Beim Zufügen von Hydroxylionen zu Cadmiumfluoridlösung wird, wie bei den anderen Cadmiumhalogeniden, eine sehr starke Übersättigung an Hydroxysalz und deshalb eine sehr rasche Ausscheidung bewirkt. Das Fluorion bewirkt aber, dass nicht, wie etwa beim Chlorid, Schichten von $Cd(OH_xCl_y)_2$ mit sechsfach koordiniertem Cadmium entstehen, sondern eine dreidimensionale Gitterstruktur, bei der zwar die Anionen gleich gelagert sind wie beim Hydroxychlorid, die Kationen aber nicht mehr netzartig.

Ähnlich wie in anderen Fällen[1]) bildet sich also beim Fällen von Cadmiumfluorid mit Lauge zuerst eine Verbindung mit einfachem unvollkommenem Gitter, das instabil ist und beim Altern in die komplizierter gebauten stabilen Verbindungen übergeht. Dabei entsteht bei Anwesenheit von Cadmiumfluorid, unter gleichzeitiger Aufnahme von Cadmium- und Fluorionen, Hydroxyfluorid I mit ausgesprochener Gitterstruktur, die offenbar derjenigen von III ähnlich ist, wie aus der nahen Übereinstimmung mehrerer Linien des *Röntgen*-Diagramms hervorgeht. Möglicherweise erfolgt deshalb der Übergang einphasig und führt wie bei anderen gleich verlaufenden Umsetzungen nur zu stark fehlgeordneten und nicht ideal zusammengesetzten Produkten. Bei einem Mangel an genügend Cadmiumfluorid entstehen nur Zwischenstufen (vgl. Fig. 2d).

Es ist von Interesse, dass bei diesem Übergang in die vollkommen geordnete Gitterstruktur eine beträchtliche Volumvermehrung eintritt (vgl. Fig. 5 und Tab. 2), obschon reines Cadmiumfluorid ein kleineres Molvolumen besitzt.

Bei Hydroxylionen-Überschuss geht Hydroxyfluorid III in II mit Schichtengitter über. Auch bei diesen beiden besteht eine Analogie der Gitter, wie ohne weiteres aus den praktisch gleichen Gitterabständen hervorgeht.

### VII. Zusammenfassung.

1. Es werden am Beispiel der Hydroxyfluoride des Cadmiums die gegenseitige Ersetzbarkeit von Hydroxyl- und Fluorion in einfachen Krystallverbindungen und die dabei auftretenden Strukturarten untersucht.

[1]) Vgl. *Feitknecht* und *Weidmann*, Helv. **26**, 1911 (1943).

2. Einleitend werden einige Beobachtungen über das Cadmiumfluorid-Hydrat gemacht und dessen Röntgendiagramm mitgeteilt.

3. Zur Herstellung der Hydroxyfluoride wurden folgende Methoden benutzt:

1. Unvollständige Fällung von Cadmiumfluoridlösung mit Lauge;

2. Umsetzung von Cadmiumhydroxyd in Cadmiumfluoridlösung;

3. Umsetzung von Cadmiumoxyd mit Ammoniumfluorid. Dabei wurden 3 verschiedene Hydroxyfluoride (I—III) erhalten, II und III entstanden nur bei der ersten Herstellungsmethode. Bei der dritten Methode wurden zudem 2 Ammoniumdoppelverbindungen erhalten, die krystallographisch charakterisiert wurden.

4. Die Fällung von Cadmiumfluorid mit Lauge wurde eingehend untersucht und auch die $p_H$-Kurve aufgenommen. Als erstes Fällungsprodukt entsteht das instabile Hydroxyfluorid III, das sich in Lösungen mit überschüssigem Cadmiumfluorid sehr rasch in I umwandelt, in alkalischer Lösung längere Zeit haltbar ist, nach einiger Zeit aber in II übergeht.

5. Hydroxyfluorid I hat die Zusammensetzung CdOHF, es wurden zudem Produkte mit fehlgeordnetem Gitter und wesentlich höherem Hydroxydgehalt erhalten. Es besitzt ein Löslichkeitsprodukt von $2{,}2 \times 10^{-10}$ und ist bis zu sehr kleinen Cadmiumfluoridkonzentrationen beständig. Nach Methode 3 erhaltene grössere Krystalle wurden krystallographisch beschrieben; sie erwiesen sich als rhombisch. Die Struktur konnte nicht vollständig ermittelt werden, doch ergab sich, dass es eine Gitterstruktur mit 6-fach koordiniertem Cadmium besitzt.

6. Die Zusammensetzung von Hydroxyfluorid II schwankt zwischen 1 $CdF_2 \cdot 4\ Cd(OH)_2$ bis mindestens 6 $Cd(OH)_2$. Es ist nur in sehr cadmiumionenarmen, schwach alkalischen Lösungen beständig. Es besitzt ein Schichtengitter ähnlich demjenigen des Hydroxyds.

7. Die Zusammensetzung von Hydroxyfluorid III schwankt noch mehr, nämlich zwischen 1 $CdF_2$, 2 $Cd(OH)_2$ bis 9 $Cd(OH)_2$. Die Struktur konnte aufgeklärt werden; sie kann aufgefasst werden als eine Nickelarsenid-Struktur (B8-Typ), bei der nur die Hälfte der den Metallatomen zukommenden Plätze besetzt sind. Es kann als Zwischenstufe zwischen dem fluoridreichen I mit Gitterstruktur und dem hydroxydreichen II mit Netzstruktur aufgefasst werden.

8. Die verfügbaren krystallographischen Daten über Cadmiumfluorid, Cadmiumhydroxyd, die Hydroxyfluoride und einige Hydroxychloride werden zum Vergleich tabelliert und einige krystall- und raumchemische Betrachtungen angestellt.

## Die Hydroxyfluoride des Zinks.

### Einleitung.

Als weiteres Beispiel der Verbindungsbildung zwischen Hydroxyd und Fluorid und der gegenseitigen krystallchemischen Beeinflussung von Hydroxyl- und Fluorion bei einfachen Krystallverbindungen wurden die Hydroxyfluoride des Zinks untersucht. In diesem Falle begnügten wir uns mit deren Darstellung durch unvollständige Fällung von Zinkfluoridlösung mit Lauge und Alternlassen der Niederschläge.

Das zur Herstellung der Fluoridlösung benötigte Zinkfluorid stellten wir durch Umsetzen von Zinkcarbonat mit 40-proz. Flusssäurelösung in der Wärme her. Es scheidet sich dabei das Tetrahydrat aus[1]). Die Löslichkeit des Zinkfluorids in Wasser beträgt 1,62 g im Liter[1]). Wir stellten uns eine Lösung her, die ungefähr 0,1-m. war, die genaue Zusammensetzung wurde analytisch ermittelt und musste von Zeit zu Zeit nachkontrolliert werden, da sich infolge Hydrolyse langsam Hydroxyfluorid ausschied und so die Lösung verarmte.

Die Versuche wurden gleich ausgeführt wie beim Cadmium, auch die Analysen erfolgten nach den gleichen Methoden.

Das wasserfreie Zinkfluorid krystallisiert im Rutiltyp, das Zink hat also die Koordinationszahl 6. Zur Herstellung des wasserfreien Fluorids haben wir das Hydrat im Fluorwasserstoffstrom auf 300° erhitzt, da es ohne diesen direkt zu Oxyd hydrolysiert wird. Das *Röntgen*-Diagramm des wasserfreien Fluorids ist zum Vergleich in der Fig. 1 aufgetragen.

Gleich wie beim Cadmium haben wir auch beim Zink drei verschiedene Hydroxyfluoride erhalten und sie sollen wie dort von I—III numeriert werden. Zinkhydroxyfluorid I ist die bis zu sehr kleinen Konzentrationen stabile Verbindung. Hydroxyfluorid II ist nur in einem sehr engen Gebiet zu erhalten und III ist wahrscheinlich stets instabil.

[1]) *Kurtenacker, Finger* und *Hey*, Z. anorg. Ch. **211**, 83 (1933).

### II. Unvollständige Fällung von Zinkfluorid mit Lauge.

#### 1. Die frischgefällten Niederschläge.

Beim Versetzen von Zinkfluorid mit Lauge entstehen voluminöse gallertige Niederschläge, die bis zu 60 % Lauge bläulich, bei noch mehr Lauge gelblich durchscheinend sind. Sie sind grobflockig und setzen sich ziemlich rasch zu Boden. Zur nähern Charakterisierung wurde das sich nach 30 Minuten einstellende Endvolumen gemessen; die Ergebnisse sind in Fig. 2, 1 eingetragen. Wie man sieht, nimmt das Endvolumen bis zu einem Laugenzusatz von 50 % stark zu infolge Vermehrung des Niederschlags, bleibt nachher fast konstant, um bei mehr als 100 % infolge Alterung wieder etwas abzunehmen.

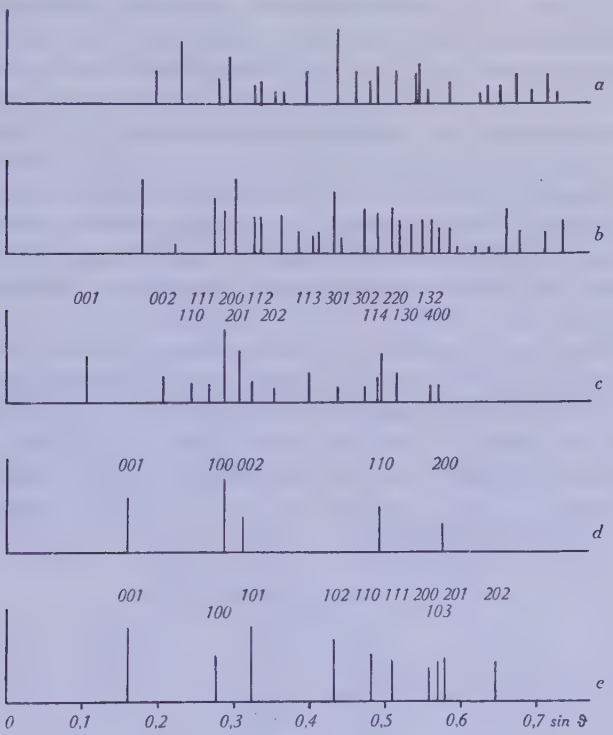


Fig. 1.

*Röntgen*-Diagramme von a) $ZnF_2$; b) Hydroxyfluorid I; c) Hydroxyfluorid II; d) Hydroxyfluorid III; e) Diagramm des hypothet. $Zn(OH)_2$ mit C6-Typ.

Zur röntgenographischen Untersuchung wurden die frischgefällten Niederschläge abzentrifugiert, einmal mit Wasser, zweimal mit einer Mischung von Wasser und Aceton und zweimal mit Aceton gewaschen und in einem kohlendioxydfreien Luftstrom getrocknet. Bis zu einem Laugenzusatz von 60 % entsteht das instabile Hydroxfluorid III. Es gibt ein linienarmes *Röntgen*-Diagramm, das grosse

Ähnlichkeit besitzt mit demjenigen von α-Zinkhydroxyd, aber noch zwei weitere als Basisreflexe 001 und 002 zu indizierende Linien aufweist (Fig. 1d).

Mit steigendem Laugenzusatz werden die Basisreflexe schwächer und bei 70 % sind sie verschwunden, dafür treten die diffusen Schwärzungen des amorphen Hydroxyds auf. Man erhält bei 70 % und 80 % Lauge Fällungen, die *Röntgen*-Diagramme geben, die gleich aussehen wie bei analog hergestellten Niederschlägen aus Zinkchloridlösung[1])! Im Unterschied zu diesen verschwinden aber die dem α-Hydroxyd entsprechenden Linien auch bei 120 % Lauge nicht vollständig.

## 2. Die gealterten Niederschläge.

Die Alterung der Niederschläge liess sich sehr schön an der Veränderung der Endvolumina verfolgen. Die Versuchsgläser wurden nach bestimmten Zeiten aufgeschüttelt und das Endvolumen nach einer halben Stunde ermittelt. Wie aus Kurve 2 der Fig. 2 zu ersehen, ist vor allem bei grösseren Laugenzusätzen die Alterung nach 2 Stunden schon weit fortgeschritten und ist nach 24 Stunden schon praktisch beendet, denn die Sedimentationshöhen veränderten sich bei noch längerem Verweilen der Niederschläge unter der Mutterlauge nur noch unwesentlich. Nach beendeter Alterung liessen sich auf Kurve 3 der Fig. 2 vier verschiedene Gebiete unterscheiden. Bis zu 50 % Laugenzusatz änderte sich das Endvolumen beim Altern nicht sehr stark und unregelmässig. Bei 60 % Lauge fand überhaupt keine Änderung statt, bei 70 % trat nur eine geringe Verminderung ein, und bei noch höheren Laugenzusätzen verkleinerte sich das Endvolumen sehr stark. Bei diesen Versuchsgläsern blieb die Lösung über dem Bodensatz längere Zeit trüb von feinteiligen suspendierten Anteilen.

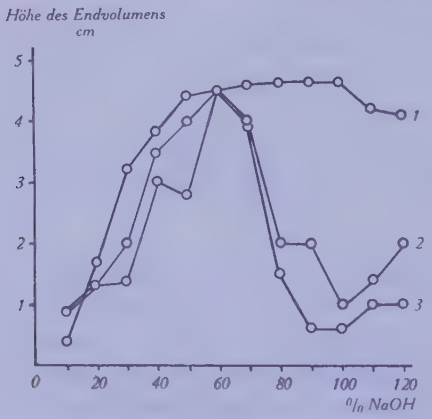


Fig. 2.

Endvolumenkurven, 1. frisch gefällt; 2. nach 2 Stunden; 3. nach 24 Stunden.

[1]) Vgl. *Feitknecht* und *Weidmann*, Helv. **26**, 1911 (1943), Fig. 2.

Röntgenographisch ergab sich, dass bis zu 50 % Lauge der gealterte Bodenkörper aus Hydroxyfluorid I bestand (Fig. 1b). Bei 60 % gab der Niederschlag auch nach einem Monat ein *Röntgen*-Diagramm, das vollkommen gleich war, wie dasjenige des frischen Niederschlags. Unter der Lösung mit 70 % Natronlauge ging der Niederschlag langsam im Laufe von ungefähr einem Monat in Hydroxyfluorid II (Fig. 1c) über. Bei 80 % und noch mehr Lauge bestand der gealterte Bodenkörper aus hochdispersem und fehlgeordnetem Zinkoxyd.

### 3. $p_H$-Messungen.

Das $p_H$, das sich über den frischen und den gealterten Niederschlägen einstellte, wurde nach der Abtrennung in einem Keilkolorimeter ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Fig. 3 zusammengestellt. Wie man sieht, erreicht das $p_H$ über den frischen Niederschlägen bei 20 % Lauge einen Wert von 6,5, steigt dann langsam an bis zum Neutralpunkt, dann verflacht sich die Kurve, um bei mehr als 60 % steil anzusteigen und bei 80 % nochmals einen ausgeprägten Knick zu zeigen. Der Steilanstieg bei 60 % Lauge fällt zusammen mit dem Übergang von Hydroxyfluorid III in Zinkhydroxyd und lässt erkennen, dass bei 60 % Lauge die Fällung der Zinkionen praktisch vollständig ist. Im folgenden flacheren Kurvenstück tauscht der Niederschlag mit steigendem Laugenzusatz Fluor- gegen Hydroxylionen aus.

In den gealterten Mischungen wurde das $p_H$ nur bis ins Gebiet, in dem Zinkoxyd gebildet wird, verfolgt. Aus der Kurve der Fig. 3 folgt, dass bei der Umwandlung von Hydroxyfluorid III in I das $p_H$ um rund 0,4 sinkt. Bei 60 % Lauge, wo keine strukturellen Veränderungen eintraten und bei der Umwandlung in Hydroxyfluorid II wurde keine Änderung des $p_H$ beobachtet. Dagegen bedingte die Bildung von Oxyd eine starke Herabsetzung des $p_H$.

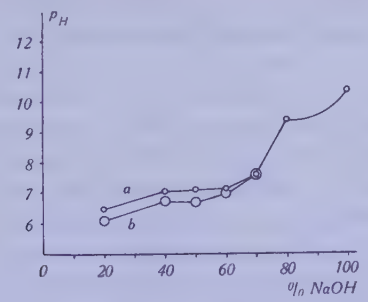


Fig. 3.
$p_H$-Kurven, a) frisch gefällt; b) gealtert.

Für Hydroxyfluorid I, das, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, die Zusammensetzung ZnOHF hat, wurde aus dem $p_H$ der Lösung, der Zusammensetzung der Ausgangslösungen und dem

Mischungsverhältnis, das Löslichkeitsprodukt berechnet. Es ergab sich ein Wert von rund $5 \times 10^{-11}$. Die Stabilitätsverhältnisse liegen sehr ähnlich wie bei den Hydroxyfluoriden des Cadmiums, d. h. Hydroxyfluorid I ist bis zu kleinen Zinkionenkonzentrationen beständig.

Zwischen dem Stabilitätsgebiet von I und II liegt eine Zone, wo die Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen Form so klein ist, dass nur diese beobachtet wurde. Infolge des sehr kleinen Löslichkeitsproduktes von Zinkoxyd[1]) von $1{,}6 \times 10^{-17}$ wandelt sich Hydroxyfluorid II schon bei niedrigerem $p_H$ um, als Cadmiumhydroxyfluorid II.

### III. Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung einiger unter verschiedenen Bedingungen hergestellter Präparate wurde analytisch ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

**Tabelle 1.**
Zusammensetzung der Zinkhydroxyfluoride.

| Präp. Nr. | % NaOH | Art der Bildung | Hydroxyfluorid | % Zn | % F | % OH | stöchiometrische Zusammensetzung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 74 | — | Hydrolyse von $ZnF_2$ durch Wasser | I | 62,5 | 18,15 | 16,25 | $ZnF_2 \cdot 1\,Zn(OH)_2$ |
| 84,2 | 20 | sofort isoliert | I | 60,8 | 17,1 | 17,3 | $ZnF_2 \cdot 1{,}12\,Zn(OH)_2$ |
| 84,4 II | 40 | 14 Tage alt | I | 63,7 | 16,0 | 18,7 | $ZnF_2 \cdot 1{,}31\,Zn(OH)_2$ |
| 84,5 | ~50 | 2 Tage alt | I | 64,5 | 10,0 | 24,6 | $ZnF_2 \cdot 2{,}75\,Zn(OH)_2$ |
| 84,4, I | 40 | rasch gefällt sofort isoliert | I+III | 64,4 | 12,3 | 22,4 | $ZnF_2 \cdot 2{,}03\,Zn(OH)_2$ |
| 84,6 II | 60 | 17 Tage alt | III fehlgeord. | 62,7 | 8,07 | 25,4 | $ZnF_2 \cdot 3{,}5\,Zn(OH)_2$ |

Von Hydroxyfluorid I stand ein Präparat zur Verfügung, das beim Auflösen von neutralem Fluorid durch Hydrolyse entstanden war. Nebstdem wurden 3 Präparate analysiert, die mit verschiedenen Mengen Lauge gefällt worden waren. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, besitzen die durch Hydrolyse mit Wasser und durch eine kleine Laugenmenge erhaltenen Präparate die Zusammensetzung $1\,ZnF_2 \cdot 1\,Zn(OH)_2$ oder ZnOHF. Durch Fällen mit einer grösseren Laugenmenge hergestellte Präparate haben einen höheren Hydroxydgehalt, der bis 2,75 $Zn(OH)_2$ auf 1 $ZnF_2$ betragen kann. Dabei unterscheidet sich das *Röntgen*-Diagramm dieses Präparates nur durch einen kleinen Unterschied in der Intensität weniger Linien von denjenigen der Zusammensetzung ZnOHF. Wir folgern also, dass die Normalzusammensetzung von Zinkhydroxyfluorid I ZnOHF ist, dass aber ein beträchtlicher Teil der Fluorionen durch Hydroxylionen ersetzt wird, wenn in

[1]) *Feitknecht*, Helv. **16**, 1302 (1933).

der überstehenden Lösung die Fluorionenkonzentration ab- und die Hydroxylionenkonzentration zunimmt. Durch dieses Verhalten wird der flache Teil der $p_H$-Kurve der Fig. 3, b bei 40 und 50 % Lauge verständlich.

Von Hydroxyfluorid II erhielten wir nicht genügend Material zu einer Analyse. Aus der Zusammensetzung von Präparat 84,6 II und aus der Analogie der Struktur zu derjenigen von Hydroxychlorid II schliessen wir, dass ihm sehr wahrscheinlich die Formel $ZnF_2, 4\,Zn(OH)_2$ zukommt.

Bei kleinem Laugenzusatz wandelt sich Hydroxyfluorid III so rasch um, dass es nicht gelingt, eine grössere Menge zu isolieren. Präparat 84,4 I war nach 40 % Laugenzusatz möglichst rasch isoliert worden und erwies sich als ein Gemisch von I und III. Aus seiner Zusammensetzung (vgl. Tab. 1) folgt, dass im Hydroxyfluorid III auf 1 $ZnF_2$ mehr als 2 $Zn(OH)_2$ kommen. Präparat 84,6 II, dessen *Röntgen*-Diagramm auf eine etwas weitergehende Fehlordnung schliessen liess, hatte die Zusammensetzung $ZnF_2 \cdot 3{,}5\ Zn(OH)_2$. Hydroxyfluorid III ist sicher nicht konstant zusammengesetzt; mit abnehmendem Fluoridgehalt nimmt aber die Fehlordnung stark zu.

### IV. Eigenschaften und Konstitution der Zinkhydroxyfluoride.

#### 1. Hydroxyfluorid I.

Es wurden keine genügend grobkrystallinen Präparate erhalten, die eine genauere krystallographische Charakterisierung von Hydroxyfluorid I gestattet hätten. Meistens trat es hochdispers auf, gelegentlich in fein nadeliger Ausbildung.

Die thermische Zersetzung erfolgt weniger leicht als die von Zinkhydroxyd; so lässt es sich ohne Zersetzung auf 120° erhitzen. Bei höherer Temperatur, z. B. 240°, geht es aber ziemlich rasch in Zinkoxyd und Fluorwasserstoff über.

Die Dichte wurde pyknometrisch ermittelt und ein Wert von 3,80 gefunden.

Das linienreiche *Röntgen*-Diagramm liess sich nicht indizieren, doch lässt es den Schluss zu, dass sehr wahrscheinlich nicht eine Schicht-, sondern eine Gitterstruktur (G-Struktur nach *Niggli*), vorliegt. Trägt man in dem Volumendiagramm $ZnF_2/Zn(OH)_2$ (Fig. 4) das Volumen von einem Formelgewicht ZnOHF ein, so liegt es etwas über der Verbindungsgeraden des Volumens von $ZnF_2$ und rhombischen $Zn(OH)_2$ mit der Koordinationszahl 4. Möglicherweise ist demnach auch in diesem Hydroxyfluorid das Zink vierfach koordiniert.

#### 2. Hydroxyfluorid II.

Hydroxyfluorid II wurde nur in Form eines hochdispersen voluminösen Niederschlags erhalten. Es gab ein *Röntgen*-Diagramm

mit schwach verbreiterten Linien; davon waren nur wenige intensiv, die meisten nur schwach (vgl. Fig. 1c). Es besteht grosse Ähnlichkeit zu den Diagrammen der Hydroxychloride des Zinks. Bei Annahme hexagonaler Struktur gelingt es, das Diagramm mit Hilfe der *Hull*'schen Kurven zu indizieren. Die Dimensionen der Elementarzelle sind a = 6,21 Å, c = 7,2 Å. Die Elementarzelle ist also etwas kleiner als beim Hydroxychlorid III. Es scheint demnach ein Doppelschichtengitter vorzuliegen, mit Hauptschichten aus Hydroxyd und Zwischenschichten aus Fluorid. In Analogie zu den Chloriden lässt sich die Konstitutionsformel schreiben: $4Zn(OH)_2 \lessdot\!\!\equiv\!\!\gg ZnF_2$. Der Abstand der Schichten ist um 0,7 Å kleiner als beim Hydroxychlorid, was in Übereinstimmung mit dem um 0,96 Å kleineren Durchmesser des Fluorions ist.

Die Dichte wurde nicht direkt bestimmt; das Volumen eines Formelgewichtes $Zn(OH)_{1,6}F_{0,4}$ lässt sich aber aus den Dimensionen der Elementarzelle berechnen und man findet dafür 50,0. Ähnlich wie bei den übrigen Hydroxysalzen mit Doppelschichtengitter ist dieser Wert verhältnismässig gross und liegt beträchtlich über der Verbindungslinie zwischen dem Volumen von $ZnF_2$ und demjenigen des hypothetischen $Zn(OH)_2$ mit C6-Struktur[1]), also sechsfach koordiniertem Zink, aber ungefähr auf derjenigen zwischen $ZnF_2$ und α, sowie rhombischem $Zn(OH)_2$ (vgl. Fig. 4).

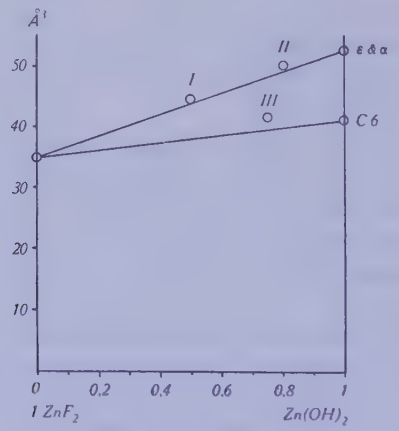


Fig. 4.
Volumina der Formelgewichte.

### 3. Hydroxyfluorid III.

Das instabile Hydroxyfluorid III gibt ein *Röntgen*-Diagramm mit wenigen etwas verbreiterten Linien. Ein Vergleich mit dem Diagramm des hypothetischen Zinkhydroxyds mit C6-Struktur (vgl. Fig. 1)

[1]) *Feitknecht* und *Lotmar*, Z. Kryst. [A] **93**, 368 (1936).

ergibt, dass es diesem entspricht, mit dem Unterschied, dass sämtliche Pyramidenreflexe fehlen. Daraus folgt, dass Hydroxyfluorid III im C 6-Typ krystallisiert, also ein Einfachschichtengitter besitzt, aber stark fehlgeordnet ist, derart, dass die Schichten parallel gegeneinander verschoben sind[1]). Die Dimensionen der Elementarzelle sind a = 3,10 Å und c = 5,00 Å, c/a = 1,63. Das Achsenverhältnis entspricht demnach ziemlich genau demjenigen bei dichtester Kugelpackung der Anionen. Vergleicht man diese Dimensionen mit den für das Zinkhydroxyd mit C6-Typ berechneten, nämlich a = 3,19 und c = 4,65, so fällt auf, dass a etwas kleiner, c aber beträchtlich grösser ist.

Das Volumen eines Formelgewichtes $Zn(OH)_{1,5}F_{0,5}$ ist kleiner als bei den übrigen Hydroxyfluoriden, nämlich 41,6 $Å^3$ und liegt nur wenig über der Verbindungslinie der Volumina von $ZnF_2$ und $Zn(OH)_2$ vom C6-Typ.

Es ist interessant, dass die beim reinen Zinkhydroxyd nicht existierende C6-Struktur durch Ersatz eines Teiles der OH-Ionen durch Fluorionen realisierbar wird. Allerdings ist sie auch in diesem Fall instabil und stark fehlgeordnet. Zinkhydroxyfluorid III ist isotyp mit Hydroxychloriden von Nickel, Magnesium und Cadmium, die ebenfalls nicht ganz konstant zusammengesetzt sind, denen aber auch die Idealformel $Me(OH)_{1,5}X_{0,5}$ zukommt.

Auf Grund der Struktur von Hydroxyfluorid III lassen sich die Veränderungen der frischgefällten Niederschläge bei Zufügen weiterer Laugenmengen deuten. Der Austausch weiterer Fluorionen durch Hydroxylionen bedingt eine Erhöhung der Fehlordnung, indem nun auch der Abstand der Schichten inkonstant wird. Es entsteht so Hydroxyfluorid IIIa, das die gleichen Interferenzen zeigt, wie α-Zinkhydroxyd. Auf Grund der Genese folgt aber, dass das aus dem Fluorid entstandene Produkt nicht die gleiche Konstitution hat, wie α-Zinkhydroxyd, da dieses eine Doppelschichtenstruktur besitzt, Hydroxyfluorid IIIa aber eine Einfachschichtenstruktur. Dies macht verständlich, dass es eine wesentlich höhere Hydroxylionenkonzentration zur vollständigen Umwandlung in amorphes Hydroxyd benötigt als α-Zinkhydroxyd.

### V. Zusammenfassung.

1. Es wurde die Bildung der Hydroxyfluoride des Zink bei der Fällung von Zinkfluoridlösung mit Natronlauge und Alternlassen der Niederschläge untersucht. Dabei wurden auch die $p_H$-Kurven aufgenommen. Es konnten drei verschiedene Hydroxyfluoride hergestellt werden.

[1]) Vgl. *Feitknecht*, Koll. Z. **92**, 257 (1940).

2. Hydroxyfluorid I besitzt die Zusammensetzung ZnOHF, doch kann ein Teil der Fluorionen durch Hydroxylionen ersetzt werden. Es ist bis zu sehr kleinen Zinkionenkonzentrationen beständig und besitzt eine Gitterstruktur, bei der das Zinkion wahrscheinlich vierfach koordiniert ist.

3. Hydroxyfluorid II hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $4\,Zn(OH)_2 \cdot 1\,ZnF_2$, es ist nur in einem sehr engen Konzentrationsintervall in sehr verdünnter Zinkfluoridlösung beständig. Es besitzt ein Doppelschichtengitter wie das entsprechend zusammengesetzte Hydroxychlorid.

4. Hydroxyfluorid III entsteht als erstes Fällungsprodukt beim Versetzen von Zinkfluoridlösung mit Lauge und ist wahrscheinlich stets instabil. Es krystallisiert im C 6-Typ, doch tritt es stets nur stark fehlgeordnet auf, derart, dass die Schichten parallel verschoben sind. Es besitzt die Idealzusammensetzung $Zn(OH)_{1,5}F_{0,5}$, doch sind ein Teil der Fluorionen durch Hydroxylionen ersetzbar, was allerdings mit einer Erhöhung der Fehlordnung verbunden ist.

5. Die räumlichen Änderungen bei der Verbindungsbildung zwischen Hydroxyd und Fluorid wurden graphisch wiedergegeben.

6. Ein Vergleich der Hydroxyfluoride von Cadmium und Zink ergibt, dass in beiden Fällen die fluoridreichen Verbindungen eine Gitterstruktur besitzen. Die hydroxydreiche stabile Verbindung hat im Fall des Cadmiums ein Einfach-, im Fall des Zinks ein Doppelschichtengitter, was den Verhältnissen bei den Hydroxychloriden entspricht. Die Struktur der instabilen Hydroxyfluoride lässt sich in beiden Fällen auf eine hexagonal dichteste Kugelpackung der Anionen zurückführen; die Cadmiumionen sind aber darin statistisch über die Plätze mit 6-Koordination verteilt, indem nur die Hälfte davon besetzt sind; die Zinkionen sind so angeordnet, dass von diesen Plätzen abwechselnd die eine Schicht besetzt ist, die nächste nicht. Für diesen Unterschied ist neben dem kleinern Durchmesser vor allem die stärker deformierende Wirkung des Zinkions verantwortlich.

## Lebenslauf.

Am 3. November 1915 wurde ich, *Hans Heinrich Bucher*, als ältester von drei Söhnen geboren. Ich besuchte die Primarschule, das Progymnasium und das Gymnasium in Burgdorf, wo ich im Herbst 1934 die Maturität bestand. Mit Ausnahme eines Semesters, das ich an der Ecole de Chimie in Genf verbrachte, studierte ich an der Universität Bern Chemie. Nachdem ich seit 1939 verschiedentlich Gelegenheit hatte, den Vorlesungsassistenten zu vertreten, wurde ich im Oktober 1941 zum Assistenten an der anorganischen Abteilung des chemischen Institutes gewählt.